

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-120476

(43)Date of publication of application : 24.05.1988

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 61-267212

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1986

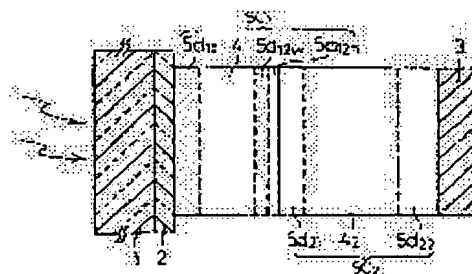
(72)Inventor : WATANABE KANEO
NAKAJIMA YUKIO

(54) PHOTOVOLTAIC DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize the reduction of light absorption in a boundary impurity layer and the improvement of boundary surface junction property, and increase photoelectric conversion efficiency, by arranging layers of wide band gap amorphous silicon alloy on the contact boundary surface of neighboring unit power elements so as to sandwich non-single crystal silicon.

CONSTITUTION: In the title photovoltaic device, a plurality of unit power elements SC whose main component is amorphous silicon are stuck. An impurity layer arranged on a contact boundary surface between the neighbouring unit power element SC1 and SC2 has a structure wherein a silicon layer 5d12n of conductivity type non-signal crystal is sandwiched by a conductivity type and an inverse conductivity type amorphous silicon alloy layers 5d12w and 5d21 of wide band gap whose optical forbidden band width is wider than that of the above-mentioned amorphous silicon. For example, on the contact boundary surface between a first unit element SC1 and a second unit element SC2, the following are arranged: two layers for the N-type impurity layers of the first unit power element SC1, which are composed of a first layer 5d12w of a-Si1-xNx and second layer 5d12n of a-Si or μ c-Si, and a P-type a-Si1-xCx for the impurity layer 5d21 of the second unit power element SC2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-120476

⑫ Int.Cl.⁴
H 01 L 31/04

識別記号 庁内整理番号
W-6851-5F

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光起電力装置

⑮ 特 願 昭61-267212

⑯ 出 願 昭61(1986)11月10日

⑰ 発 明 者 渡 邊 金 雄 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者 中 嶋 行 雄 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
⑳ 代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 光起電力装置

2. 特許請求の範囲

(1) アモルファスシリコンを主体とする単位発電素子を複数個積層した光起電力装置であって、相隣り合う単位発電素子の接触界面に配置される不純物層は、導電型非単結品のシリコンの層を、上記アモルファスシリコンより光学的禁止帯幅の広い一導電型及び逆導電型のワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金の層で挟持したサンドイッチ構造であることを特徴とした光起電力装置。

(2) 上記導電型非単結品シリコンは一導電型のアモルファスシリコン或いは微結品シリコンであることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の光起電力装置。

(3) 上記導電型非単結品シリコンは一導電型及び逆導電型のアモルファスシリコン或いは微結品シリコンであることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の光起電力装置。

(4) 上記ワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金はアモルファスシリコンカーバイドであることを特徴とした特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の光起電力装置。

(5) 上記ワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金はアモルファスシリコンナイトライドであることを特徴とした特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の光起電力装置。

(6) 上記ワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金はアモルファスシリコンオキシライドであることを特徴とした特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の光起電力装置。

(7) 上記ワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金はアモルファスシリコンオキシナイトライドであることを特徴とした特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の光起電力装置。

(8) 上記一導電型及び逆導電型のワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金の組成は互いに異なることを特徴とした特許請求の範囲第1項乃至第7項記載の光起電力装置。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は複数の単位発電素子を積層した光起電力装置に関する。

(ロ) 従来の技術

特開昭55-125880号公報等に記載された如く、 $p\text{-}in\text{-}n$ 、 $p\text{-}n\text{-}n^+$ 等の半導体接合を有する単位発電素子を2重、3重或いはそれ以上に多重に積層せしめた所謂タンデム構造の光起電力装置は既に知られている。この様なタンデム構造の光起電力装置は光入射側から見て前段の単位発電素子に於いて発電に寄与することなく透過した光を、後段の単位発電素子に於いて吸収することができトータルの光電変換効率を上昇せしめることができる。また各単位発電素子の上記 i 型層や n^+ 型層のように光入射があると主として光キャリアを発生する光活性層の光学的禁止帯幅(E_{gopt})を調整すれば各単位発電素子に於ける感光ピーク波長をシフトせしめることができ、より一層の光電変換効率の上昇が図れる。

-3-

モルファスシリコンカーバイド、アモルファスシリコンナイトライドのワイドバンドギャップ材料によって構成することにより、斯る窓層に於ける光吸収の低減を図る技術が開示されている。

従って、斯るワイドバンドギャップ材料の光吸収の低減作用を、タンデム構造に於いて発電に殆ど寄与しない接合電界形成用の不純物層に適用すれば当該不純物層に於ける光吸収を可及的に減少させ、光電変換効率の上昇を図ることができる。

然し乍ら、単位発電素子が相隣り合う接触界面は逆接合となり、界面接合性が悪く電圧降下の原因となる。従って界面不純物層に於ける光吸収を減少させるべく、ワイドバンドギャップ材料を用いても界面接合性の悪化を招き、その結果大幅な光電変換効率の上昇を実現することができなかった。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

本発明光起電力装置は上述の如く複数の単位発電素子を積層した所謂タンデム構造に於いて、発電に殆ど寄与しない接合電界形成用の不純物層

上記光活性層で発生した電子及び正孔の光キャリアは、該光活性層を挟む p 型層及び n 型層が作る接合電界に引かれて、電子は n 型層に向って移動すると共に、正孔は p 型層に向って移動して集電され外部に取り出される。従って、単位発電素子にあっては実際に発電に寄与する i 型層や n^+ 型層のように不純物が全くドーブされていないか、僅かにドーブされた光活性層のみならず上記接合電界を形成するための不純物層が不可欠な存在である。

然し乍ら、この様に接合電界を形成するために不可欠な不純物層は光活性層と同じく光入射経路に介在せしめられる結果、斯る不純物層に於ける光吸収が多くなると光活性層への光到達率が減少し、光電変換効率の大幅な低下を招く。

特開昭57-95677号公報、特開昭57-104276号公報及び特開昭57-136377号公報には、一つの単位発電素子からなる光起電力装置に於いて、光活性層の光入射側前方に配置される不純物層、所謂窓層を光活性層より光学的禁止帯幅 E_{gopt} の広いア

-4-

に於ける光吸収をワイドバンドギャップ材料を使用することにより、可及的に減少させることが可能となる反面、電圧が低下する点を解決しようとするものである。

(ニ) 問題点を解決するための手段

本発明光起電力装置は上記問題点を解決するために、相隣り合う単位発電素子の接合界面に配置される不純物層が、導電型非単結晶シリコンの層を、上記単位発電素子が主体とするアモルファスシリコンより光学的禁止帯幅の広い一導電型及び逆導電型のワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金の層で挟持したサンドイッチ構造であることを特徴とする。

(ホ) 作用

上述の如く一導電型及び逆導電型のワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金の層を相隣り合う単位発電素子の接触界面に配置することによって、各層は前段の単位発電素子に於ける光活性層で吸収されなかった入射光を後段の単位発電素子に透過させると共に、斯るアモルファスシリ

-5-

-6-

コン合金に接される非単結晶シリコンが界面接合性を改善する。

(へ) 実施例

第1図は本発明光起電力装置の基本構造を示す模式的断面図で、ガラス等の透光性且つ絶縁性の基板(1)の一方の主面にITO、 SnO_2 等に代表される透光性導電酸化物(TCO)の受光面電極(2)を形成した後、夫々が単独で実質的に発電素子として機能する第1及び第2の単位発電素子(SC₁)(SC₂)が第1の単位発電素子(SC₁)を上記受光面電極(2)と接した状態で順次積層されている。そして、第2の単位発電素子(SC₂)の露出面である光入射方向から見て背面に、Al、Ag、Al/Ti、Al/TiAg、TCO/Ag、TCO/Al、TCO/Al/Ti等の単層乃至三層構造の背面電極(3)が結合されている。

上記第1・第2の単位発電素子(SC₁)(SC₂)の各々は、アモルファスシリコン(a-Si)を主体とし、 SiH_4 、 SiF_4 、 $\text{SiH}_4 + \text{Si}$

-7-

或いはp/n接触界面に配置される不純物層(5d_{1,1})(5d_{2,1})が、第2図(a)に示す如く、第1単位発電素子(SC₁)側を第1層(5d_{1,1})と第2層(5d_{1,2})の二層構成としたり、第2図(b)の如く第2単位発電素子(SC₂)側を第2層(5d_{1,2})と第3層(5d_{1,3})の二層構成としたり、また第2図(c)のように両者ともに第1層(5d_{1,1})と第2層(5d_{1,2})及び第3層(5d_{1,3})と第4層(5d_{1,4})の二層構成とすると共に、その何れの形態に於いてもp型或いはn型の導電型アモルファスシリコン或いは微結晶シリコン($\mu\text{-c-Si}$)等の非単結晶シリコンの層(5d_{1,1})、(5d_{1,2})、(5d_{1,3})、(5d_{1,4})を、上記第1i型層(1i)のアモルファスシリコンより光学的禁止帯幅の広いワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金の層(5d_{1,1})(5d_{1,2})、(5d_{1,3})(5d_{1,4})、(5d_{1,1})(5d_{1,2})で挟持したサンドイッチ構造としたところにある。そして、上記ワイドバンドギャップアモルファスシリコン合金は、光学的禁止帯幅が約1.8eV以上のアモルファスシリコンカ

F_4 、 Si_2H_6 等シリコン化合物ガスを主原料ガスとし、適宜p型、n型の価電子制御用の B_2H_6 、 PH_3 等の不純物ガスやワイドバンドギャップ用の CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_2 、 NH_3 、 NO 等のワイドバンドギャップ用ガスを添加した原料ガスによるプラズマ分解や低圧水銀ランプを使用した光分解等により形成される。そして、各単位発電素子(SC₁)(SC₂)は、上記価電子制御用の不純物ガスを全く含まない状態で形成されたノンドープなi型層か、僅かに不純物を含んだスライトリイドープな層からなる光活性層(4i)(4a)と、該光活性層(4i)(4a)で形成された光キャリアの移動を促進する接合電界を発生させるべく当該光活性層(4i)(4a)を挟んだp型或いはn型の不純物層(5d_{1,1})(5d_{1,2})、(5d_{1,3})(5d_{1,4})と、からなり、光入射側から見て、p-i-n/p-i-n或いはn-i-p/n-i-pのタンデム構造を備えている。

而して、本発明の特徴は互いに相隣り合う第1・第2の単位発電素子(SC₁)(SC₂)のn/p

-8-

ーバイド(a-Si_{1-x}C_x)、アモルファスシリコンナイトライド(a-Si_{1-x}N_x)、アモルファスシリコンオキシド(a-Si_{1-x}O_x)、アモルファスシリコンオキシナイトライド(a-Si_{1-x}N_xO_x)等からなり、この内から1種或いは2種が選択され使用される。そして、種々のワイドバンドギャップ材料の組合せの内から、n型のa-Si_{1-x}N_xとp型のa-Si_{1-x}C_xとの組合せ、p型a-Si_{1-x}N_xとn型a-Si_{1-x}C_xとの組合せ、p型a-Si_{1-x}N_xO_xとn型a-Si_{1-x}C_xとの組合せ、或いはn型a-Si_{1-x}N_xとp型a-Si_{1-x}N_xO_xとの組合せが好適である。

下記第1表は光起電力装置の基本特性(初期値)である開放電圧 V_{oc} (V)、短絡電流 I_{sc} (mA)、フィルファクタFF(%), 光電変換効率 η (%)につき本発明構造の第2図(a)の実施例と従来構造の比較例と、を赤道直下の太陽光線($AM-1$)を擬似的に照射する照射強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ のソーラシミュレータを用いて測定した実測値をまとめた

ものである。

第1表 基本特性(初期値)

	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	FF(%)	η (%)
実施例1	1.72	8.6	72	8.17
実施例2	1.74	8.7	71	8.28
比較例1	1.72	6.3	68	7.37
比較例2	1.65	6.7	70	7.74

斯る測定に供せられた光起電力装置は何れも光入射側から見て、ガラス基板(1)/TCO受光面電極(2)/pin接合型第1単位発電素子(SC₁)/pin接合型第2単位発電素子(SC₂)/Al背面電極(3)のタンデム構造であり、第1単位発電素子(SC₁)と第2単位発電素子(SC₂)との接触界面には、第1単位発電素子(SC₁)の不純物層(5d₁₁)はn型であり、a-Si_{1-x}N_xの第1層(5d_{11a})と、a-Si或いは μ c-Siの第2層(5d_{11b})とからなり二層が、第2単位発電素子(SC₂)の不純物層(5d₂₁)はp型のa-Si_{1-x}C_xが夫々配置された。そして、接触界面を構成する第1単位発電素子(SC₁)の不純物層

(5d₁₁)と第2単位発電素子(SC₂)の不純物層(5d₂₁)の組成のみを可変とし、他の構成要素は実施例及び比較例ともに共通仕様とした。第1・第2の単位発電素子(SC₁)(SC₂)は特開昭56-114387号公報に開示された、当該アモルファスシリコンを主体とする単位発電素子(SC₁)(SC₂)の製造方法として一般的な三室分離式プラズマCVD法を用いて製造した。本実施例1及び2に於けるプラズマCVD条件を第2表に記すと共に、斯るCVD条件により製造された構成を第3表に示す。

(以下、余白)

-11-

第2表 プラズマCVD法による製造条件

層	RF(7- (W)	基板温度 (°C)	原料ガス組成比
5d ₁₁	30	180	CH ₄ /SiH ₄ =1 B ₂ H ₆ /SiH ₄ =0.01
4 ₁	20	180	SiH ₄ =100%
5d _{12a}	30	180	NH ₃ /SiH ₄ =0.1 PH ₃ /SiH ₄ =0.03
5d _{12b}	30 (50)	200 (220)	PH ₃ /SiH ₄ =0.03 (SiH ₄ /H ₂ =0.1 PH ₃ /SiH ₄ =0.03)
5d ₂₁	30	220	CH ₄ /SiH ₄ =1 B ₂ H ₆ /SiH ₄ =0.01
4 ₂	20	220	SiH ₄ =100%
5d ₂₂	30	200	PH ₃ /SiH ₄ =0.03

ただし、層5d_{12b}の()内は実施例2のみの条件であって、その他は実施例1及び2ともに共通である。

・共通条件

電源: 13.56MHz高周波電源

SiH₄ガス流量: 10(SCCM)

ガス圧力: 0.3~0.5(Torr)

-12-

第3表 実施例1及び2の構成

層	導電型	組成	膜厚(Å)	第2単位発電素子			
				5d ₁₁	4 ₁	5d ₁₂	5d ₂₁
第1単位発電素子	p	a-Si _{1-x} C _x	150	p	i	n	a-Si
		a-Si _{1-x} N _x	800	i	i	n	a-Si
		a-Si _{1-x} N _x	50	n	n	n	a-Si
		a-Si _{1-x} N _x	50	n	n	n	a-Si
第2単位発電素子	p	a-Si _{1-x} C _x	100	p	i	n	a-Si
		a-Si _{1-x} N _x	4000	i	i	n	a-Si
		a-Si _{1-x} N _x	50	n	n	n	a-Si
		a-Si _{1-x} N _x	50	n	n	n	a-Si

(以下、余白)

-13-

-384-

-14-

ただし、層 $5d_{1,v}$ の()内は実施例2のみの構成であって、その他は実施例1及び2共に共通である。

一方、比較対象となった比較例1及び比較例2の界面不純物層($5d_{1,v}$)($5d_{1,v}$)の構成は下記第4表の通りである。

第4表 接合界面構成

層	$5d_{1,v}$	$5d_{1,v}$
比較例1	a-Si	a-Si
比較例2	a-Si _{1-x} N _x	a-Si _{1-x} C _x

この様に第1・第2単位発電素子(SC₁)(SC₂)の接合界面の不純物層($5d_{1,v}$)($5d_{1,v}$)として、比較例2と同じワイドバンドギャップ材料のa-Si_{1-x}N_x、a-Si_{1-x}C_xにより構成したにも拘らず、a-Si或いは μ c-Siの層($5d_{1,v}$)をその両者間に介在させることによって開放電圧V_{oc}が向上し、また斯るa-Si或いは μ c-Siの層($5d_{1,v}$)を設けても比較例2の短絡電流I_{sc}とほとんど変りのない数値が得られ、その結果光電変換効率が上昇した。

-15-

バンドギャップアモルファスシリコン合金の層を相隣り合う単位発電素子の接触界面に非単結晶シリコンを挟んで配置したので、界面不純物層に於ける光吸収の低減と界面接合性の改善を同時に達成することができ、電圧を降下させることなく電流量の増加が図れ光電変換効率の上昇を実現することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明光起電力装置の基本構成の模式的断面図、第2図(a)乃至第2図(c)は本発明光起電力装置の種々の実施例の模式的断面図、を夫々示している。

(1)…基板、(4₁)(4₂)…光活性層、($5d_{1,v}$)($5d_{1,v}$)($5d_{1,v}$)($5d_{1,v}$)…不純物層、($5d_{1,v}$)…第1層、($5d_{1,v}$)($5d_{1,v}$)…第2層、($5d_{1,v}$)…第3層、($5d_{1,v}$)…第4層。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣 (外1名)

-17-

一方、上記構成に於ける実施例及び比較例につき経時劣化について測定した。劣化試験は、赤道直下の太陽光線の光強度100mW/cm²の5倍の強度である500mW/cm²のAM-1光を5時間照射したときの光電変換効率を測定する劣化試験と、200℃50時間経過後の光電変換効率の初期値に対する劣化を求める熱劣化試験とを夫々個別に施した。その結果が第5表に示してある。

第5表 経時劣化

	初期値(%)	劣化後(%)	熱劣化後(%)
実施例1	8.17	6.98	7.64
実施例2	8.28	7.10	7.75
比較例1	7.37	5.16	6.28
比較例2	7.74	6.58	7.20

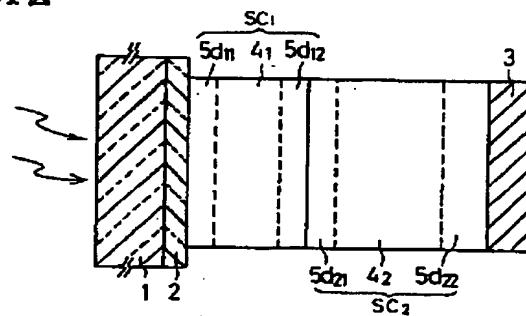
斯る劣化及び熱劣化試験の結果、本実施例構造はa-Siを主体とする発電素子特有の劣化及び熱劣化にも有効であることが判明した。

(ト) 発明の効果

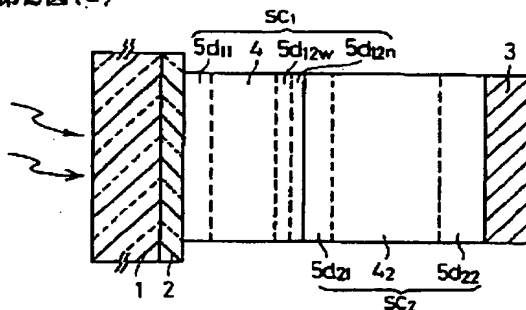
本発明は以上の説明から明らかな如く、ワイド

-16-

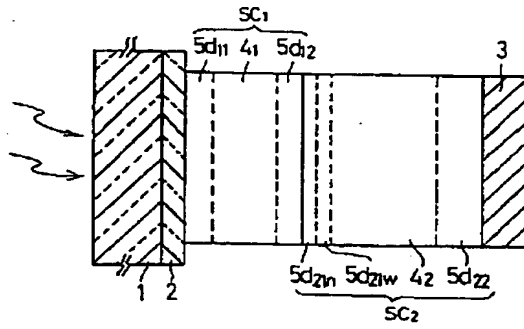
第1図



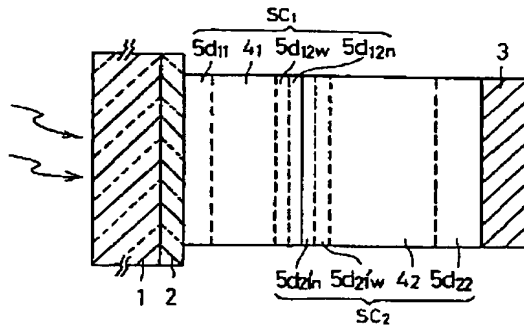
第2図(a)



第2図(b)



第2図(c)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.